

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-177275

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/083  
// G03G 15/09

(21)Application number : 08-339176

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1996

(72)Inventor : FUJII TAKAHISA  
TOMINAGA ETSUO  
NAKAZAWA HIROSHI  
IIDA YOSHIFUMI  
INOUE TOYOFUMI  
OKUNO HIROYOSHI  
TORIGOE SATORU  
OKUYAMA HIROE  
YOSHIHARA KOTARO  
UCHIDA MASAHIRO

## (54) IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method having excellent electrostatic charge stability without the embedment of external additives in toner surfaces in spite of receipt of stresses with lapse of time over a long period of time and thermal stresses and having excellent image stability free from low densities and unequal densities without the occurrence of development ghosts.

**SOLUTION:** This image forming method has a stage for forming a thin layer of a developer on a developer carrying member having a film consisting of Mo, O and H as its main constitution components on the surface of a hollow cylindrical substrate and transporting this member to a deviation section and a stage for developing the electrostatic latent image on the latent image holding member by using the thin layer of the transported developer. The magnetic one-component developer consisting of toner particles contg. at least a binder resins and magnetic powder and additives contg. the titanium compd. obtd. by the reaction of part or the whole of  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  with a silane compd. is used for the developer.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 7 7 2 7 5

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 6 月 3 0 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G 9/08			G03G 9/08	371
9/083			15/09	101
// G03G 15/09	101		9/08	101

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 3 3 9 1 7 6	(71) 出願人	0 0 0 0 0 5 4 9 6 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号
(22) 出願日	平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 2 月 1 9 日	(72) 発明者	藤井 隆寿 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	富永 悦夫 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	中沢 博 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 長期に亘る経時ストレスや熱ストレスを受けてもトナー表面に外添剤が埋没することなく、優れた帯電安定性を有するとともに、現像ゴーストの発生がなく、低濃度及び濃度むらのない優れた画質安定性を有する画像形成方法を提供する。

【解決手段】 中空円筒状基体の表面に Mo、O 及び H を主な構成成分とする皮膜を備えた現像剤担持体上に、現像剤を薄層形成して現像部まで搬送する工程及びその搬送された現像剤の薄層を用いて潜像保持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法であって、該現像剤として、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含むトナー粒子と、TiO(OH)、の一部または全部とシラン化合物との反応で得られたチタン化合物を含む添加剤とからなる磁性一成分現像剤を用いるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中空円筒状基体の表面に Mo、O 及び H を主な構成成分とする皮膜を備えた現像剤担持体上に、現像剤を薄層形成して現像部まで搬送する工程及びその搬送された現像剤の薄層を用いて潜像保持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含むトナー粒子と、TiO(OH)、の一部または全部とシラン化合物との反応で得られたチタン化合物を含む添加剤とからなる磁性一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 添加剤が、比重 2.8～3.6 の範囲のチタン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 添加剤が、湿式法で得られた TiO(OH)、を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 チタン化合物の平均粒子径が、0.01～1.5 μm の範囲のものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 磁性一成分現像剤が、トナー粒子表面にチタン化合物を 0.1～3.0 重量% 付着させたものであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 現像剤担持体の皮膜が、膜厚 0.8～10 μm の範囲のものを備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 現像剤担持体の表面粗度 Ra が、0.1～3.0 の範囲のものであることを特徴とする請求項 1 または 6 に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁性一成分現像剤を用いる電子写真方式による画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、実用化されている種々の静電複写方式における乾式現像法としては、トナー粒子と鉄粉等のキャリアを用いる二成分現像方式が最も広く用いられている方式であるが、この二成分現像方式は、トナー粒子がキャリア表面に付着して現像剤が劣化するという問題があり、また、トナーのみが消費されて現像剤中のトナーの濃度割合が低下するため、トナーとキャリアの混合割合を一定に保持させるための装置等を設けることが必要であり、現像装置が大型化するという欠点があることが知られている。一方、一成分現像方式は、二成分現像方式の現像機に設けられている自動濃度調節機等が不要であるために現像機がコンパクトになり、また、キャリアの汚染がないためキャリア交換のようなメンテナンスが不要となる。そのため、この一成分現像方式は、現

在では低速の小型複写機やプリンターのみならず、中速以上の複写機、プリンター及びプロッターにも用いられるようになってきており、その性能の向上が期待されている。

【0003】 また、小型低速プリンターは、そのユーザーが主として個人であり、大型の高速プリンターに比べてプリント枚数等の使用頻度が比較的小さいために、トナーカートリッジ内のトナーが消費し尽される前に経時とともにトナーが劣化し、トナー粒子中に外添剤が埋没して、帯電に寄与する有効なトナー粒子表面の外添剤量が減少し、トナーの帯電の立ち上がりが不安定となり、そのトナーを用いて画像を形成すると、現像ゴースト、低濃度及び濃度むら等が発生するという問題がある。

【0004】 上記した問題の中で、現像ゴーストを抑制するために、現像剤担持体の表面に Mo、O 及び H を主な構成成分とする皮膜を設けたものを用いることが提案されているが、このような構成の現像剤担持体を用いると、確かに現像ゴーストの発生は防止できるものの、スリーブ自体の帯電付与能力が低いために、経時劣化及び熱劣化が起こってトナーの帯電が低下し、画像上に現れる低濃度及び濃度むらを防止することができない。

【0005】 また、特開平 6-138693 号公報には、熱ストレスや経時ストレスによるトナーの凝集を防止する方法が提案されているが、この方法では、外添剤がトナー粒子中に埋没することにより、トナーの帯電の立ち上がり速度が遅れることに起因して発生すると思われる現像ゴーストを抑制することができない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、長期に亘る経時ストレスや熱ストレスを受けてもトナー表面に外添剤が埋没することがなく、優れた帯電安定性を有するとともに、現像ゴーストの発生がなく、低濃度及び濃度むらのない優れた画質安定性を有する画像形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、Mo、H 及び O を有する皮膜が設けられた現像剤担持体と、特定の成分からなる外添剤を使用した磁性一成分現像剤を用いることにより、長期間に亘って機械的なストレスや熱によるストレス等を受けても、トナー粒子表面の外添剤が埋没してトナーの経時劣化を起こすことがなく、したがって、帯電安定性に優れ、現像ゴーストや低濃度及び濃度むらがない画質の安定した優れた画像が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】 すなわち、本発明の画像形成方法は、中空円筒状基体の表面に Mo、O 及び H を主な構成成分とする皮膜を備えた現像剤担持体上に、現像剤を薄層形成して現像部まで搬送する工程及びその搬送された現像剤の

薄層を用いて潜像保持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法であって、その現像剤として、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含むトナー粒子と、 $TiO(OH)$ 、の一部または全部とシラン化合物との反応で得られたチタン化合物を含む添加剤とからなる磁性一成分現像剤を用いることを特徴とする。

【0009】上記の添加剤（外添剤）としては、比重 2.8～3.6 の範囲のチタン化合物を用いることが好ましく、また、その添加剤の生成に用いる  $TiO(OH)$  は、湿式法で得られたものであることが好ましい。また、そのチタン化合物は、平均粒子径が 0.01～1.5  $\mu m$  の範囲のものであることが好ましい。さらに、上記の磁性一成分現像剤としては、トナー粒子表面に外添剤として上記したチタン化合物を 0.1～3.0 重量% 付着させて用いることが好ましい。

【0010】また、本発明に用いる現像剤担持体に設けられた皮膜は、その膜厚が 0.8～10  $\mu m$  の範囲のものであることが好ましく、また、その現像剤担持体の表面粗度  $Ra$  が、0.1～3.0 の範囲のものであることが好ましい。

【0011】本発明における上記した作用メカニズムの詳細は明確ではないが、 $TiO(OH)$ 、特に湿式法で得られた  $TiO(OH)$ 、の一部または全部とシラン化合物とを反応させて得られたチタン化合物は、その形状が基石状であり、同重量の球形状外添剤と比べると表面積が大きいことからトナー粒子中への対埋没性に有利であり、そのため当初にトナー粒子表面に存在する外添剤は、長期に亘って機械的ストレスや熱的ストレス等を受けても損なわれることなく保持され、そのために帯電の立ち上がりが良好になり、現像可能なトナー量が長期安定して維持されることによるものと想定される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる現像剤担持体は、例えば、図 1 に見るように、中空円筒状基体 11 からなる基体上に、下地膜 12 を形成し、さらにその上に  $Mo$  系皮膜 13 を形成した構造のものであることが好ましい。現像剤担持体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の材質からなる基体の上に、亜鉛からなる下地膜を備えたものであることが望ましく、具体的には、アルミニウム等を引き抜き加工して得た筒状物の表面に、化学メッキにより亜鉛膜を形成したアルミニウム管等が用いられる。

【0013】本発明に用いられる現像剤担持体には、中空円筒状基体の表面に  $Mo$ （モリブデン元素）、 $O$ （酸素原子）及び  $H$ （水素原子）を含む皮膜（以下、これを「 $Mo$  系皮膜」という。）を備えていることが必要である。この  $Mo$  系皮膜の形成は、モリブデン酸塩を含む溶

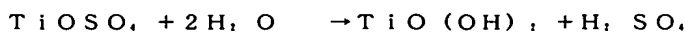
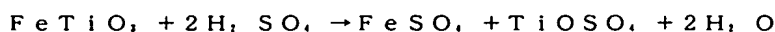
液を用いた化学的処理により行うことができる。この中空円筒状基体上に  $Mo$  系皮膜を作成するには、陰極電界処理工程及び乾燥工程からなり、陰極電界処理工程では、基体上に、 $Mo$ 、 $O$  及び  $H$  を主成分とした複塩膠質の膜が形成され、次に、乾燥工程において、その膠質の膜の乾燥（硬質化）が行われる。また、 $Mo$  系皮膜の膜厚は、その処理時間を変更することにより所望のものに調整することができる。この現像剤担持体の皮膜の膜厚は、現像ゴーストの発生を抑制するには 0.8～10  $\mu m$  の範囲であることが好ましく、3  $\mu m$  程度が特に好ましい。さらに、現像剤担持体の  $Mo$  系皮膜のクラック幅は、乾燥工程の温度調節によって抑制可能であり、0.3  $\mu m$  以下にすると、現像ゴーストの抑制効果を持続させることができる。

【0014】また、本発明に用いる現像剤担持体の表面粗度は、 $Ra$  が 0.1～3.0 の範囲のものであることが好ましく、より好ましくは 1.0～2.5 の範囲であり、特に好ましくは 1.5～2.0 の範囲のものである。 $Ra$  が 0.1 より小さいと、現像剤担持体上のトナー量が不足して、適度なトナー濃度が得られず、また、 $Ra$  が 3.0 より大きいと、トナーの帯電不良が生じてカブリの発生原因となることから、上記の範囲が好ましい。この現像剤担持体の表面粗さは、中空円筒状基体をセンタレス研磨及びガラスビーズまたはサンドブラスト処理等によって調整することができる。

【0015】本発明の画像形成において、現像剤担持体（現像ロール）を用いる現像剤薄層の形成は、弾性ブレードをスリーブ表面に当接させることにより行う。その弾性ブレードの材質としては、シリコーンゴム、ウレタンゴム等のゴム弾性体が好ましく用いられ、トナーの帯電量をコントロールするために、それらの弾性体中に有機物または無機物を添加・分散させてもよい。

【0016】本発明に用いる現像剤は、磁性一成分現像剤であって、少なくとも結着樹脂及び磁性粉を含むトナー粒子と添加剤とからなるものであり、その添加剤には、 $TiO(OH)$ 、の一部または全部とシラン化合物とを反応させて得られたチタン化合物を用いることが必要である。このようにして得られたチタン化合物の中で、その比重が 2.8～3.6 の範囲のものであることが好ましい。

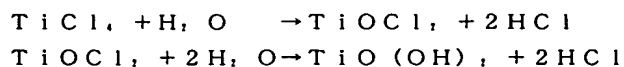
【0017】一般に、通常の湿式法による酸化チタンの製法は、溶媒中で化学反応させることにより製造されるものであり、硫酸法と塩酸法に分けられる。その中で、硫酸法は、簡略すると液相中で下記の反応が進行し、加水分解により不溶性の  $TiO(OH)$  が得られることになる。



また、塩酸湿式法は、まず乾式法と同様の方法により塩

素化させて 4 塩化チタンを生成し、その後、水に溶解さ

せ、これに強塩基を投入しながら加水分解し、 $TiO(OH)_3$  が得られる。概略、以下のような反応により生成する。



【0018】さらに、通常の酸化チタンの製造工程では、その後に水洗及び濾過を繰り返し、次いで焼成することにより酸化チタンが得られる。さらに必要に応じて解砕し、粉碎した後、シラン化合物等による処理が行われる。しかし、従来の酸化チタンの製法では、その焼成工程においてチタン同士の結合の強さから粒子同士が焼結し、凝集粒子を多数発生させてしまうという重大な問題がある。これを回避するために、湿式粉碎の強化、乾燥前の処理剤による反応等の様々な工夫が行われているが、現状では、チタンの凝集粒子を 1 次粒子にまで解砕させることはできない。この酸化チタンをトナー粒子の添加剤に使用し、シリカ粒子と合わせてトナー粒子上のカバレッジを確保しても、シリカ粒子のみを用いる場合と同様の流動性は得られず、その上、その凝集粒子の存在に起因すると推定される感光体表面の損傷及びフィルミリングが発生する。

【0019】また、従来の製法による酸化チタンをシラン化合物で反応処理させるには、その処理可能量に限界がある。一般にシラン化合物量を増やすと、帯電性付与能力は増大するものであるが、酸化チタン量の約 15 ~ 20 % の処理量でその処理能力は飽和点に達する。そこで、トナーに高帯電を付与させるためにカップリング剤を増量させても、高帯電を得られないばかりか、余剰のカップリング剤同士が反応し、さらに凝集粒子が増大すると共に、これをトナー粒子に添加すると帯電速度の低下、帯電分布のブロード化等が発生する。このように、従来の酸化チタンは、凝集粒子が多く、高帯電付与能力が低く、帯電速度が遅く、かつ帯電分布が広いものであり、いずれも満足できる水準には達していない。

【0020】一方、本発明にトナー粒子の添加剤として用いられるチタン化合物は、 $TiO(OH)_3$ 、特に上記した湿式工程で製造される  $TiO(OH)_3$  であり、これにシラン化合物を反応させた後、乾燥させて得られるものであり、この方法は数百度という高温焼成工程がないために、チタン化合物同士の強い結合が起こらないから凝集粒子の生成が全くなく、粒子は扁平で基石状であり、しかもほぼ一次粒子の状態を得られる。また、このチタン化合物は、 $TiO(OH)_3$  にシラン化合物を直接反応させることができるため、処理可能量を増大させることができる。

【0021】また、本発明に用いるチタン化合物では、従来の処理酸化チタンに比べて、帯電能に寄与する処理量の限界値が極めて高く、原体の粒径にもよるが従来品の約 3 倍量（チタン原体の約 50 ~ 70 %）まで処理できる。そのため、チタン化合物は、シラン化合物の処理

量によりトナーの帯電を制御することができ、かつ、付与できる帯電能も従来の酸化チタンよりも大幅に改善することができる。また、余剰のシラン化合物を少なくできるから、シラン化合物同士の反応が少なくなり、処理量を増やしても、帯電速度及び帯電分布を低下させることなく、高帯電が得られる。

【0022】さらに、 $TiO(OH)_3$  は、湿式工程で製造されると均一な扁平で基石形状の粒子として得られるものであり、これを外添剤とするトナーは、スリーブへの移行が少なく、処理剤の移行もないことから、スリーブ汚染が少なく、長期にわたり現像剤担持体上のトナーの帯電量が安定しており、その上、感光体上への付着等も全くなく、長期にわたって画質欠陥が発生しない。これは、従来の他の酸化チタンに比べて、比重が 2.8 ~ 3.6 と軽いものであるため、トナー表面上に強固に付着して、長期使用に対してもトナー上からの脱離がないこと及び処理されるシラン化合物同士の反応が少ないこと（原体に強固に付着）に因り処理剤の移行が少ないことによるものと想定される。

【0023】本発明においては、上記のチタン化合物は平均一次粒子径が 1500 nm 以下、好ましくは 20 ~ 200 nm の範囲のものが使用される。また、最近の高画質要求からトナーは小粒径化の傾向にあるが、小粒径化による付着力増大に伴う転写不良を改善するために、大粒径のシリカまたはチタニアが第 2 外添剤（転写助剤）として用いられているが、それらを添加してもよい。また、その大粒径チタニアに上記のチタン化合物を併用することにより、大粒径チタニアに起因して発生する低帯電、環境依存性、アドミックス性の低下（長期ランにおける帯電分布のブロード化）、さらには長期ストレスを受けて処理剤剥がれにより発生する帯電付与能力低下等の問題を克服し、良好な転写性が得られる。

【0024】本発明に用いられるシラン化合物としては、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれかの類型のものが挙げられる。具体的には、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-（ビストリメチルシリル）アセトアミド、N, N-ビス（トリメチルシリル）ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-

( 3 . 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロプロピルトリメトキシシランが挙げられるが、これらの化合物に限られるものではない。

【 0 0 2 5 】上記処理剤の使用量は、 $TiO(OH)_2$  の原体の一次粒径により異なるが、通常  $TiO(OH)_2$  の原体 100 重量部に対し、シラン化合物は 5 ~ 80 重量部の範囲、より好ましくは 10 ~ 50 重量部である。処理量が 5 重量部に満たないと、シラン化合物による処理機能が発揮できないし、また、処理量が 80 重量部を越えると、余剰シラン化合物がオイル化してトナーの流動性に不具合が生じる。ただし、上記シラン化合物による処理は、トナーの高帯電付与及び環境依存性の改善及びトナーの流動性向上、感光体への付着の低減を目的とするものであって、その処理量は、使用されるトナー粒子、 $TiO(OH)_2$  の原体の粒径等の諸因子を考慮して適宜調整される。

【 0 0 2 6 】また、トナー粒子に添加される添加剤（チタン化合物）量は、トナーの粒径により変更させるが、トナー粒子 100 重量部に 0 . 1 ~ 3 . 0 重量部、より好ましくは 0 . 3 ~ 2 . 0 重量部の範囲である。0 . 1 重量部に満たない場合は、トナーの流動性が得られず、一方、3 . 0 重量部を越えると、定着工程において、定着温度の高温化、定着強度の低下を引き起こすとともに、トナーに付着しないチタン化合物（遊離のチタン化合物）が増大してスリーブを汚染し、帯電に悪影響を及ぼすことになる。

【 0 0 2 7 】本発明において、トナー粒子としては、結着樹脂と磁性粉を主要な構成成分とする公知のものが使用される。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の  $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体またはそれらの共重合体を例示することができる。特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、さ

らには、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】本発明において、トナー粒子の磁性体としては、従来から一般的に使われている公知の磁性体であれば如何なるものでも使用することができる。例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の金属及びこれらの合金、 $Fe_3O_4$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、コバルト添加酸化鉄等の金属酸化物、 $MnZn$ フェライト、 $NiZn$ フェライト等の各種フェライトにより形成されるものが使用される。これらの磁性体は、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤等のカップリング剤や、シリカ、アルミナ等の無機微粒子、脂肪酸、樹脂等の有機化合物が表面に処理されていてもよく、その粒径としては、一般に 0 . 0 5 ~ 0 . 5  $\mu m$  の範囲のものが好ましい。これらの磁性体の形状としては、八面体、六面体または球形のものが使用される。また、磁性体の含有量は、トナー粒子中 30 ~ 70 重量% の範囲で用いられ、好ましくは 40 ~ 60 重量% である。含有量が 30 重量% 未満であると、特に低温低湿環境下では、画像濃度の低下やカブリが生じ、70 重量% を越えると、トナーの定着性が低下して実用上不都合を生じる。

【 0 0 2 9 】本発明におけるトナーには、必要に応じて帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、公知のものが使用可能であるが、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体のごとき高分子酸、第四級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラックまたは帯電制御樹脂等が用いられるが、特に  $Zn$ 、 $Al$  のサリチル酸錯体、第四級アンモニウム塩が好ましく、0 . 1 ~ 10 重量% の範囲で用いられる。また、トナーには、耐オフセット性をより良好にすることを目的として、離型剤を添加してもよい。離型剤としては、炭素数 8 以上のパラフィン、ポリオレフィン等が好ましく、例えばパラフィンワックス、パラフィンラテックス、マイクロクリスタリンワックス等またはポリプロピレン、ポリエチレン等があげられ、これらを単独または併用して用いられ、その添加量は 0 . 3 ~ 10 重量% の範囲が好ましい。

【 0 0 3 0 】本発明に用いるトナーの粒径は、体積平均粒径  $D_{v,50}$  が 3 ~ 15  $\mu m$  の範囲のもの、好ましくは 5 ~ 10  $\mu m$  の範囲のものである。 $D_{v,50}$  が 3  $\mu m$  未満のものでは、流動性が著しく低下するため良好な層形成ができず、カブリやダートを発生させることになり、一方、15  $\mu m$  を越えるものでは、解像度が低下し高画質が得られなくなる。

【 0 0 3 1 】本発明に用いる現像剤は、公知の如何なる方法によっても製造できるが、特に、混練、粉碎方式で得られることが好ましい。すなわち、結着樹脂及び磁性粉等をニーダーやエクストルーダー等の混練機を用いて

熔融混練し、得られた熔融混練物を冷却した後、粉碎し、さらに分級することにより得られたトナー粒子に、添加剤を混合する方法が好ましい。さらに、必要に応じて、振動篩分機、風力篩分機等を用いて、粗大なトナー粒子を取り除いてもよい。上記のチタン化合物は、トナー粒子に添加混合されるが、その混合は、例えば、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサーまたはレディゲミキサー等によって行うことができる。その際、必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤としては、他の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメ

【0032】本発明において、トナー粒子の粒度測定は、コールターカウンター社製粒度測定装置T A - I Iによりアパーチャー径100 $\mu$ mで測定した。また、チタン化合物の比重は、ルシャテリエ比重瓶を用いJ I S - K - 0 0 6 1, 5 - 2 - 1に準拠し測定した。その比重を測定する操作方法は、次のとおりである。

- (1) ルシャテリエ比重瓶に約250mlの水を入れ、メニスカスが目盛りの位置になるように調整する。
- (2) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ Cになったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度0.025ml)
- (3) 試料約100gを1mgの位まで量り、その質量をWとする。
- (4) 量り取った試料を比重瓶に入れて泡を除く。
- (5) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温を20.0 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ Cに保ち、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度0.025ml)
- (6) 比重は次の方法で算出される。

$$D = W / (L_2 - L_1)$$

$$S = D / 0.9982$$

[式中、D：試料の密度(20 $^{\circ}$ C)(g/cm<sup>3</sup>)、S：試料の比重(20/20 $^{\circ}$ C)、W：試料の見かけの質量(g)、L<sub>1</sub>：試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み(20 $^{\circ}$ C)(ml)、L<sub>2</sub>：試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み(20 $^{\circ}$ C)(ml)。]  
なお、上記式中の0.9982は、20 $^{\circ}$ Cにおける水の密度(g/cm<sup>3</sup>)である。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明における「部」は、すべて「重量部」を意味する。本発明では、湿式法で生成される酸化チタン、すなわち、硫酸法及び塩酸法で生成する

(現像剤の製造)

スチレン-ブチルアクリレート共重合体

50重量部

(組成比80/20、重量平均分子量M<sub>w</sub>:800,000)

マグネタイト(平均粒径0.2 $\mu$ m)

45重量部

Fe含有アゾ系染料(負帯電性帯電制御剤)

2重量部

酸化チタンが使用できるが、ここでは、酸化チタンはイルメナイト鉱石を原料とし、これを硫酸に溶解させて鉄分を分離させ、得られたTiOSO<sub>4</sub>を加水分解させてTiO(OH)<sub>3</sub>を生成させる湿式沈降法により得られたものをを用いた。この方法で重要なことは、核を生成させるための加水分解と分散調整及び水洗であり、特に分散処理におけるpH調整(酸の中和)、スラリー濃度の調整は、その後のチタン化合物の一次粒子径を決めるものであるから高水準の制御が必要である。

【0034】[トナー粒子の添加剤の製造]

(外添剤Aの調整)上記方法で生成したTiO(OH)<sub>3</sub>100部に、イソブチルトリメトキシシラン50部を混合し、60 $^{\circ}$ Cに加熱して反応させた。その反応生成物を水洗、濾過し、120 $^{\circ}$ Cで乾燥させた後、ピンミルで粉碎してソフト凝集を解くことにより、長径35nm、短径12nmの基石状で、比重3.1の外添剤Aを得た。

(外添剤Bの調整)外添剤Aの調整において、粒径調整のためにpHを変更して分散を変化させたこと以外は、外添剤Aと同様の方法により長径75nm、短径30nmの基石状で、比重3.2の外添剤Bを得た。

【0035】(外添剤Cの調整)イソブチルトリメトキシシランをデシルトリメトキシシランに代えたこと以外は、外添剤Aと同様の方法により長径40nm、短径20nmの基石状で、比重3.3の外添剤Cを得た。

(外添剤Dの調整)上記方法で生成したTiO(OH)<sub>3</sub>を水洗し、濾過した後、650 $^{\circ}$ Cで焼成して粒径35nmの球形酸化チタンとし、次にこれをジェットミルを用いて粉碎することにより球形外添剤D(比重4.0)を得た。

【0036】(外添剤Eの調整)外添剤Dをメタノール中に分散させ、得られた分散液のチタニア100部にデシルトリメトキシシラン40部を混入し、サンドグライNDERにて湿式粉碎した後、ニーダーにて攪拌しながら溶剤を除去し、これを乾燥させることにより球形外添剤E(比重3.9)を得た。

(外添剤Fの調整)上記方法で生成したTiO(OH)<sub>3</sub>を水洗、濾過した後、650 $^{\circ}$ Cで焼成して粒径35nmの球形酸化チタンとし、これを再び水中に分散させ、サンドグライNDERにて湿式粉碎し、その後水中にてイソブチルトリメトキシシラン40重量%を混入して攪拌し、これを加熱乾燥させ、さらにジェットミルにて粉碎することにより球形外添剤F(比重3.9)を得た。

【0037】実施例1

## ポリプロピレンワックス (商品名: 6 6 0 P、三洋化成社製)

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、エクストルーダー (TEM 50、東芝機械社製連続混練機) にて設定温度 140℃、スクリュウ回転数 300rpm、供給速度 100kg/h で溶融混練した。この得られた混練物を冷却した後、機械式粉碎機にて粗粉碎し、次にジェットミルにより微粉碎し、更に分級機で分級して、体積平均粒径  $D_{50}$  が 7.6  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$  以下が 18% のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100 重量部と外添剤 A 1.0 重量部とを、ヘンシェルミキサーにて外添混合し、さらに風力篩分機 (106  $\mu\text{m}$ ) で篩分けすることにより現像剤 1 を得た。

【0038】 (現像剤担持体の作製) 図 1 は、上記現像剤 1 を使用して画像形成を行うにあたり、現像装置に用いた現像剤担持体の概略断面図である。図 1 に示す現像剤担持体は、中空状円筒 11 の上に、下地膜 12 が形成され、その上に Mo 系皮膜 13 が形成された積層構造からなるものであり、ここでは、中空状円筒 11 として、引き抜き成形後、センタレス研磨とガラスビーズによるブラスト処理を施したアルミニウム管を用いた。また、下地膜 12 としては亜鉛膜を採用し、その形成は、亜鉛約 10g、水酸化ナトリウム約 100g 含む水溶液 1 リットルを用いた無電界メッキにより行った。さらに、Mo 系皮膜 13 の形成は、陰極電界処理時に、モリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) を含む処理液 (商品名: 5C011、日本表面化学社製) を用い、基体を陰極として電界処理を行った。得られた現像剤担持体の表面粗度 Ra は 1.8 であり、皮膜の膜厚は 3.1 であった。

【0039】 上記方法で作成した現像剤 1 と現像剤担持体とを用いて画像形成による評価を行った。現像装置は、プリンター (XP-15、富士ゼロックス社製) に

## ポリエステル樹脂

(重量平均分子量 Mw: 9,000)

マグネタイト (平均粒径 0.2  $\mu\text{m}$ )

Cr 含有アゾ系染料 (負帯電性帯電制御剤)

上記材料を、実施例 1 と同様にして、混合及び粉碎し、体積平均粒径  $D_{50}$  が 6.3  $\mu\text{m}$  の粉碎物を得た。さらにこの粉碎物を分級して、体積平均粒径  $D_{50}$  が 6.9  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$  以下が 25% のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子 100 重量部と外添剤 A 1.2 重量部とを、ヘンシェルミキサーにて外添混合し、更に風力篩分機 (106  $\mu\text{m}$ ) で篩分けすることにより現像剤 4 を得た。また、得られた現像剤 4 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## 【0042】 比較例 1

外添剤 A を外添剤 D に代えたこと以外は、実施例 1 と全く同様にして現像剤 5 を得た。また、得られた現像剤 5 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行

## 3 重量部

上記の現像剤担持体を装填して、以下に示す操作条件で複写画像の形成を行った。

現像バイアス (AC) = 2.2 kVp-p (周波数 2.4 kHz の正弦波)

現像バイアス (DC) = -240V

VHigh = -350V、VLow = -50V

潜像保持体・現像剤担持体間隔 = 250  $\mu\text{m}$

試験環境としては、低温低湿条件 (10℃、15% RH) 及び高温高湿条件 (30℃、85% RH) とにおいて実施した。評価内容は、(1) 初期画像、(2) 40℃ に 1 か月保持後に作製した画像及び (3) 35℃ に 3 か月保持後に作製した画像について、各々の画質を評価することにより行った。画像濃度は、X-rite 濃度計により測定し、また、ゴースト評価は、非画像部と画像部の濃度差により判定した。また、濃度むらは、全面ベタ画像内の最大濃度と最小濃度の差により判定した。これらの結果を表 1 に示す。

## 【0040】 実施例 2

実施例 1 において、外添剤 A を外添剤 B に代えるとともに、外添剤 B の使用量を 1.8 重量部としたこと以外は、実施例 1 と全く同様にして現像剤 2 を得た。また、得られた現像剤 2 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## 実施例 3

実施例 1 において、外添剤 A を外添剤 C に代えたこと以外は、実施例 1 と全く同様にして現像剤 3 を得た。また、得られた現像剤 3 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## 【0041】 実施例 4

50 重量部

47 重量部

3 重量部

った。これらの結果を表 1 に示す。

## 比較例 2

外添剤 A を外添剤 E に代えたこと以外は、実施例 1 と全く同様にして現像剤 6 を得た。また、得られた現像剤 5 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## 比較例 3

外添剤 A を外添剤 F に代えたこと以外は、実施例 1 と全く同様にして現像剤 7 を得た。また、得られた現像剤 5 を用いて実施例 1 と同様に画像を形成し、その評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

## 【0043】

【表 1】



現像剤	初期画質						40℃で1か月後の画質						35℃で3か月後の画質					
	画像濃度 (SAD)		現像 ゴースト		画像濃度むら		画像濃度 (SAD)		現像 ゴースト		画像濃度むら		画像濃度 (SAD)		現像 ゴースト		画像濃度むら	
	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温
	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温	低温	高温	低温
実施例1	1.40	1.41	○	○	○	1.41	1.37	○	○	○	1.39	1.37	○	○	○			
実施例2	1.41	1.40	○	○	○	1.38	1.37	○	○	○	1.38	1.38	○	○	○			
実施例3	1.42	1.40	○	○	○	1.38	1.39	○	○	○	1.42	1.37	○	○	○			
実施例4	1.41	1.39	○	○	○	1.40	1.37	○	○	○	1.41	1.38	○	○	○			
比較例1	1.40	1.35	○	○	○	1.31	1.29	○	△	○	1.16	1.19	△	×	△			
比較例2	1.20	1.05	○	△	×	1.15	0.90	△	△	△	1.15	0.90	△	△	△			
比較例3	1.38	1.40	○	○	○	1.20	1.26	△	△	○	1.20	1.18	△	△	○			

表中、「現像ゴースト」の評価は、濃度差が0.05未満のものを○、濃度差が0.05～0.1未満のものを△、濃度差が0.1以上のものを×とした。また、「画像濃度むら」の評価は、濃度差が0.1未満のものを○、濃度差が0.1～0.2未満のものを△、濃度差が0.2以上のものを×とした。

【0044】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、中空円筒状基 20 体上に特定の皮膜を備えた現像剤担持体とトナー粒子に特定のチタン化合物を外添させた磁性一成分現像剤とを

組合せたことにより、長期の経時ストレスや熱ストレスにおいてもトナー表面に外添剤が埋没することがないために帯電安定性に優れ、現像ゴースト、低濃度及び濃度むらのない安定した画像を得ることができる。

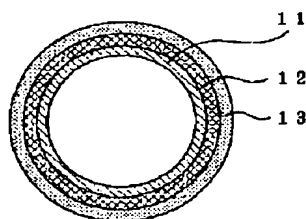
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成に使用する現像剤担持体の構成の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

11…中空円筒筒体、12…下地膜、13…Mo系皮膜。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 飯田 能史  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 井上 豊文  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 奥野 広良  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 鳥越 哲  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 奥山 浩江  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 吉原 宏太郎  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 内田 正博  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内